

УДК 666.295

И. А. ЛЕВИЦКИЙ, Л. Ф. ПАПКО

ЛИКВАЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ

Сложность процессов метастабильного жидкофазного разделения, их зависимость от многих факторов, неоднозначность влияния на характер и кинетику данных процессов отдельных составляющих стеклообразующих систем, особенно в случае практически значимых многокомпонентных систем, — все эти факторы предопределяют интерес к исследованию ликвирующих стекол. За счет развития ликвационных процессов можно обеспечить получение заглушенных стекол и глазурных покрытий без использования либо при значительном снижении содержания традиционных глушителей: дорогостоящего оксида циркония и токсичных летучих соединений фтора и фосфора. С другой стороны, именно ликвационное разделение при синтезе прозрачных глазурных покрытий является причиной дефектов глазурного слоя (полузаглушенность, снижение блеска). В данном случае для обеспечения прозрачности глазурного слоя необходимо устранить образование вторичных фаз.

В ходе многолетних исследований в области метастабильной ликвации, результаты которых обобщены в монографии [1], выработан ряд общепринятых положений по влиянию отдельных компонентов на склонность к жидкофазному разделению в двух- и трехкомпонентных системах с одним оксидом-стеклообразователем. В соответствии с данными по областям ликвации в тройных системах типа $R_2O-B_2O_3-SiO_2$ склонность к фазовому разделению снижается в ряду $Li_2O-Na_2O-K_2O-Rb_2O-Cs_2O$.

Однако при переходе к многокомпонентным системам, содержащим два и более оксида-стеклообразователя, эти оценки не всегда применимы. Так, нашими исследованиями установлено [2], что при эквимолекулярной замене Na_2O на K_2O в составе глазурных стекол системы $Na_2O-CaO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ с ростом содержания K_2O усиливается степень глушения стекол и покрытий на их основе, что обусловлено развитием ликвационных явлений: увеличиваются как размеры капель, так и их количество в единице объема вплоть до слияния и образования двухкаркасной структуры.

В случае многокомпонентных стекол структурная интерпретация влияния отдельных оксидов на процессы ликвации затруднена и основывается чаще всего на логических умозаключениях. Так, авторы [3] при объяснении роли отдельных компонентов в процессах ликвации исходят из позиций структурообразования и изменения распределения структурных комплексов между сосуществующими стекловидными фазами. Автор работ [4, 5] увеличение температуры ликвации и скорости зарождения ликвационных областей с введением добавок V_2O_5 и CaO связывает с их поверхностной активностью в силикатных расплавах.

Анализируя изложенное выше, полагаем, что при несомненной взаимосвязи силы поля катиона-модификатора со склонностью стекловидного материала к ликвации в случае одновременного присутствия нескольких катионов-модификаторов в составе ликвирующих стекол необходимо учитывать влияние их на кинетику фазового разделения.

Весьма интересной методикой оценки кинетики ликвационного разделения капельного типа представляется предложенная в работе [6] количественная обработка электронно-микроскопических снимков структуры стекол и продуктов их термообработки. Количественный анализ кинетики ликвации позволяет более наглядно представить результаты электронно-микроскопического исследования и оценить влияние различных факторов на процесс фазового распада. Определение кинетических параметров фазового разделения — скорости зарождения стекловидных неоднородностей и их скорости роста — проводится путем обобщения следующих количественных характеристик ликвационной структуры: $\bar{R}_i$ — среднего радиуса частиц, N — общего числа частиц в единице объема, $f(\bar{R}_i)$ — функции распределения частиц по размерам, V/V_0 — соотношения объемов сосуществующих фаз.

В настоящей работе исследована морфология и кинетика фазового разделения стекол состава (мол. % по синтезу): 1 — $7,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 20\text{CaO} \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{SiO}_2$; 2 — $7,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 15\text{CaO} \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{SiO}_2$; 3 — $7,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,5\text{MgO} \cdot 15\text{CaO} \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 55\text{SiO}_2$. Данные составы относятся к глазурным стеклам и представляют интерес с точки зрения возможности получения на их основе белых глазурей, глушение которых обеспечивается (или усиливается) за счет формирования развитой ликвационной структуры.

Электронно-микроскопические снимки получены на микроскопе ЭМ-14 методом платиноугольных реплик, снятых со скола после травления в 2%-ном растворе HF в течение 3—5 с. Объектом исследования являлись исходные стекла и продукты их термообработки.

Все характеристики определялись в соответствии с [4, 6] путем статистической обработки электронно-микроскопических снимков, фиксирующих различные этапы фазового разделения. При этом исходили из соотношения $V/V_0 = S_c/S_0$, где V — объем капельной фазы, выделившейся из полного объема стекла V_0 ; S_c — площадь следов этой фазы на шлифе площадью S_0 .

Исследование кинетики ранних стадий фазового разделения ликвационного типа, протекающего при термообработке стекол составов 1 и 2 при температуре 750 °C, свидетельствует, что с ростом содержания Al_2O_3 объемная доля капельной фазы значительно уменьшается вследствие уменьшения среднего радиуса ликвационных капель и их числа в единице объема. Равновесный объем капельной фазы достигается при изотермической выдержке в течение 6—8 ч (рис. 1). При варьировании температуры продолжительной термообработки ($\tau = 12$ ч) в интервале 650—950 °C установлено, что максимальный объем капельной фазы обеспечивается при 800 °C (рис. 2). Эта температура соответствует максимальному среднему радиусу ликвационных капель.

Как следует из временной зависимости объемов сосуществующих фаз стекла состава $7,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,5\text{MgO} \cdot 15\text{CaO} \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 55\text{SiO}_2$ (3), представленной на рис. 1, объем капельной фазы, близкий к равновесному, достигается после обработки стекла в течение 4 ч. Поскольку средний радиус капель увеличивается с ростом продолжительности термообработки, то постоянный равновесный объем капельной фазы обеспечивается за счет слияния мелких капель. Температурные зависимости изменения объема капельной фазы V/V_0 при постоянной продолжительности термообработки стекла 3 свидетельствуют, что наиболее интенсивно фазовое разделение протекает в температурном интервале 800—900 °C. На ранних стадиях термообработки формируется мелкокапельная ликвационная структура с большим числом капель

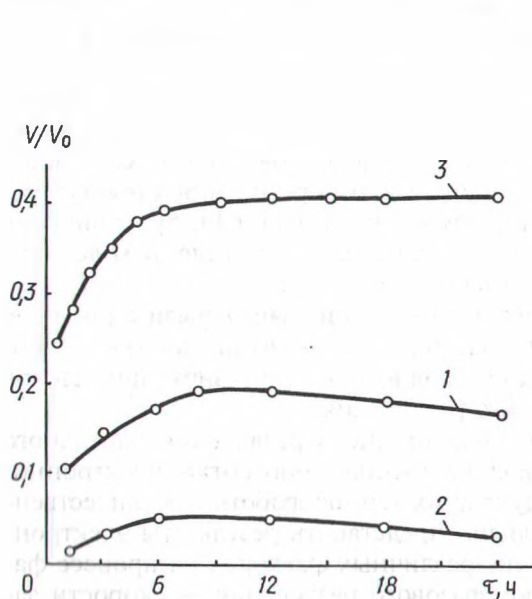


Рис. 1. Зависимость относительного объема капельной фазы стекол от продолжительности термообработки при 750 °C. Нумерация кривых соответствует номерам составов

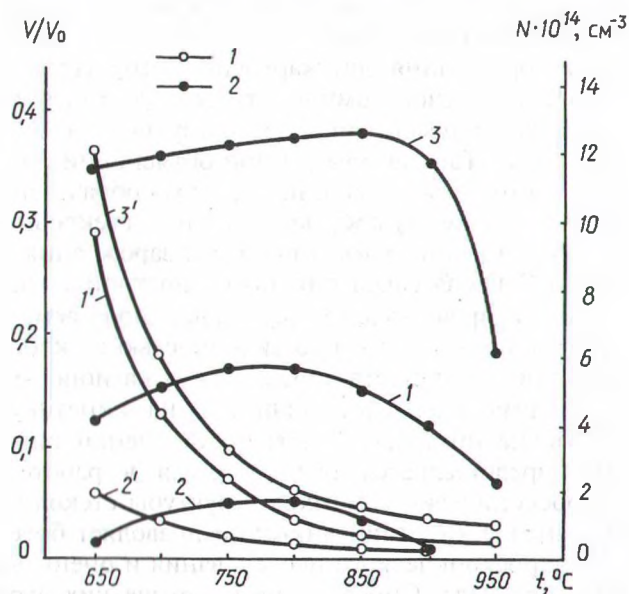


Рис. 2. Зависимости относительного объема капельной фазы и общего числа частиц в единице объема от температуры термообработки: 1 — N , 2 — V/V_0

в единице объема. При термообработке при температурах свыше 900 °С капельная фаза интенсивно уменьшается в объеме, т. е. происходит гомогенизация стекловидного материала.

Кривые функции распределения частиц по размерам при изотермической выдержке стекла 3 при температуре 700 °С, представленные на рис. 3, свидетельствуют, что с ростом продолжительности термообработки от 1 до 12 ч происходит переход от одно- к многомодальному распределению. Это связано, очевидно, с одновременным протеканием процессов зарождения, растворения и роста ликвационных микронеоднородностей.

По данным электронной микроскопии особенностью ликвационного разделения в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ является развитие явлений вторичного расслаивания при длительных изотермических выдержках, а при многоступенчатой термообработке — расслаивания и третьего порядка внутри вторичной стекловидной фазы. Дополнительная термообработка образцов при более низкой температуре способствует увеличению размеров вторичных капель без заметного изменения размеров первичных капель.

Поскольку вторичному расслаиванию легче подвергается фаза, обогащенная щелочью [7], так как она сильнее изменяется по составу с температурой, можно сделать вывод о преобладающем содержании ионов щелочного металла в капельной фазе, что подтверждается данными рентгеноспектрального микрозондового анализа.

Для исследования применяли рентгеновский микроанализатор «Camebax» фирмы Cameca, снабженный системой автоматизации на базе персональной ЭВМ. Количественный рентгеноспектральный анализ основан на измерении отношения интенсивности линий в образце и эталоне. В качестве эталонов при исследовании взяты следующие вещества: элементарный кремний (для определения кремния); жадеит $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ (для определения натрия); воластонит (для определения кальция). Поскольку радиальный размер диаметра исследуемых неоднородностей в 2,5—3 раза должен превышать диаметр зонда [8, 9], то при термообработке стекла состава 3 ($7,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,5\text{MgO} \cdot 15\text{CaO} \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 55\text{SiO}_2$) в течение 48 ч при температуре 750—800 °С выращивались ликвационные капли размером более 2 мкм.

По данным рентгеноспектрального микрозондового анализа, SiO_2 в матрице стекла состава 3 содержится на 39,6% больше, чем в каплях, количество Na_2O в капельной фазе на 20 % больше, чем в матрице. CaO сосредоточен преимущественно в каплях — 26,3 % против 11,2 % в матрице. Следовательно, по данным рентгеноспектрального микрозондового анализа в двухфазном стекле матричная фаза является высококремнеземистой, а капельная — высококатионной. В этом случае несомненна активная роль двухзарядных ионов (Mg^{2+} , Ca^{2+}) в процессах зарождения и роста ликвационных неоднородностей.

В результате аналогичной длительной термообработки стекол составов 1 и 2 шаровидные капли размером до 2 мкм выращены в стекле состава (мол. %) $7,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 20\text{CaO} \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{SiO}_2$. Многочисленные попытки вырастить капли размером более 1 мкм в стекле с более высоким содержанием Al_2O_3 не дали положительных результатов, что связано с гомогенизирующим влиянием Al_2O_3 . По данным рентгеноспектрального анализа, содержание кремнезема в матричной фазе стекла 1 больше, чем в капельной; содержание CaO и Na_2O в каплях и матрице практически одинаково. В капельной фазе наряду с CaO и Na_2O присутствует, очевидно, B_2O_3 . В данном случае в отличие от боросиликатного стекла 3 в капельной фазе содержание катионов-модификаторов существенно меньше. Это связано, вероятно, с образованием алюминатных комплексов, встраивающихся в кремнекислородную сетку высококремнеземистой фазы.

Исследование морфологии и оценка кинетики жидкофазного разделения опытных алюмоборосиликатных (составы 1, 2) и боросиликатного (состав 3) стекол свидетельствуют о том, что во втором случае ликвационные процессы протекают гораздо интен-

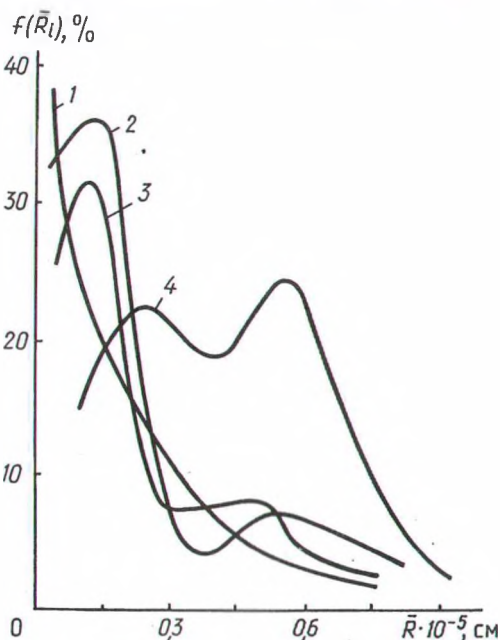


Рис. 3. Функция распределения частиц по размерам при продолжительности термообработки стекла 3: 1 — 1 ч, 2 — 3, 3 — 6, 4 — 12 ч

сивнее: обеспечивается больший объем капельной фазы при одинаковых режимах термообработки, существенно меньше время достижения равновесного состояния, характерно вторичное ликвационное разделение. Следовательно, стекло состава $7,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,5\text{MgO} \cdot 15\text{CaO} \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 55\text{SiO}_2$ наиболее пригодно для формирования на его основе белых глазурей, глущение которых обеспечивается за счет создания развитой ликвационной структуры.

На примере составов 1 и 2 прослеживается гомогенизирующая роль иона алюминия — с ростом его содержания равновесный объем капельной фазы уменьшается, а необходимое для его достижения время увеличивается. Эта роль связана, очевидно, с разрушением натриевообратных комплексов $[\text{BO}_{4/2}]\text{Na}$ и образованием натриевоалюминатных комплексов $[\text{AlO}_{4/2}]\text{Na}$, которые структурно более совместимы с кремнекислородными тетраэдрами. Подавление жидкофазного разделения благодаря гомогенизирующему действию иона алюминия и формирование единой алюмокремнекислородной сетки являются условием получения на основе данных стекол однофазных прозрачных глазурных покрытий.

Summary

The method of quantitative adaptation of electron microscopic data allows to reveal/principles of morphological changes and estimate kinetics of liquation distribution of multicomponent glaze glasses.

Литература

1. Мазурин О. В., Роскова Г. П., Аверьянов В. И., Антропова Т. В. Двухфазные стекла: Структура, свойства, применение. Л., 1991. С. 128—135.
2. Левицкий И. А., Папко Л. Ф., Гайлевич С. А. // Стекло и керамика. 1998. № 12. С. 22—25.
3. Бондарев К. Т., Варшал Б. Г., Минаков В. А. и др. // Физика и химия стекла. 1977. Т.3, № 1. С. 9—13.
4. Морозова Э. В. // Физика и химия стекла. 1991. Т.17. № 5. С. 726—739.
5. Морозова Е. В. // Proc. XV Intern. Congress on Glass. V.1b. Leningrad, 1989. P. 228—321.
6. Морозова Э. В., Калинина А. М., Филипович В. Н. // Физика и химия стекла. 1986. Т. 12, № 4. С. 395—405.
7. Явление ликвации в стеклах / Н. С. Андреев, Н. В. Мазурин, Е. А. Порай—Кошиц и др. Л., 1974. С. 130—141.
8. Рид С. Дж. Б. Электронно-зондовый микроанализ. М., 1979. С. 281—297.
9. Боровский И. Б., Водоватов Ф. Ф., Жуков А. А., Черепин В. Т. Локальные методы анализа материалов. М., 1973. С. 109—138.

Белорусский государственный технологический
университет

Поступила в редакцию
15.02.2000